

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010712753

WPI Acc No: 1996-209708/199621

Chemical mechanical polishing slurry for metal layers - comprises high purity fine metal oxide particles uniformly dispersed in stable aq. medium

Patent Assignee: CABOT CORP (CABO )

Inventor: FLUCK D J; HUNG C; LUCARELLI M A; NEVILLE M; SCHERBER D L; FLUCH

D J; HUNG C H

Number of Countries: 067 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9611082	A1	19960418	WO 95US11424	A	19950901	199621 B
EP 708160	A2	19960424	EP 95306994	A	19951003	199621
US 5527423	A	19960618	US 94319213	A	19941006	199630
AU 9535494	A	19960502	AU 9535494	A	19950901	199632
JP 8197414	A	19960806	JP 95258875	A	19951005	199641
EP 708160	A3	19970611	EP 95306994	A	19951003	199735
IL 115454	A	20000217	IL 115454	A	19950928	200027

Priority Applications (No Type Date): US 94319213 A 19941006

Cited Patents: No-SR.Pub; DE 2739776; EP 210001; EP 373501; US 4169337; US 5264010; US 5340370

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9611082 A1 E 34 B24B-001/00

Designated States (National): AM AT AU BB BG BR BY CA CH CN CZ DE DK EE ES FI GB GE HU IS JP KE KG KP KR KZ LK LR LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO

NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK TJ TM TT UA UG UZ VN

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT KE LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG

EP 708160 A2 E 19 C09G-001/02

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

US 5527423 A 15 B24B-001/00

AU 9535494 A B24B-001/00 Based on patent WO 9611082

JP 8197414 A 14 B24B-037/00

IL 115454 A C09G-001/04

EP 708160 A3 B24B-001/00

Abstract (Basic): WO 9611082 A

A chemical-mechanical polishing slurry for polishing a metal layer which is colloidally stable, comprises high purity, fine metal oxide particles uniformly dispersed in an aq. medium having a surface area of 40-430 m<sup>2</sup>/g, an aggregate size distribution less than 1.0 microns, a mean aggregate dia. less than 0.4 micron and a force sufficient to repel and overcome the Van der Waals forces between the particles.

Also claimed is a method for chemical-mechanical polishing a metal layer of a substrate comprising chemical-mechanical polishing a metal layer on a semiconductor substrate with the above polishing slurry.

USE - The slurry is used for semiconductor device planarisation and partic. for polishing metal layers.

ADVANTAGE - Uniform metal layers are provided, free of undesirable contaminants and surface imperfections.

Dwg.0/8

Derwent Class: A97; G04; L03; M12; P61; U11

International Patent Class (Main): B24B-001/00; B24B-037/00; C09G-001/02;  
C09G-001/04

International Patent Class (Additional): C09K-003/14; H01L-021/00;  
H01L-021/304

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-197414

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 24 B 37/00	H			
	F			
C 09 K 3/14	5 5 0	E		
	H			
H 01 L 21/304	3 2 1	P		

審査請求 未請求 請求項の数54 OL (全14頁)

(21)出願番号 特願平7-258875

(22)出願日 平成7年(1995)10月5日

(31)優先権主張番号 319213

(32)優先日 1994年10月6日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 391010758

キャボット コーポレイション  
CABOT CORPORATION  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ  
02109-1806, ボストン, ステイト スト  
リート 75(72)発明者 デビッド ジェイ. フラック  
アメリカ合衆国イリノイ州ペソタム, ピ  
ー. オー. ボックス 69, アールアールア  
イ  
(74)代理人 弁理士 浅村皓 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属層用化学・機械研磨スラリー

## (57)【要約】

【課題】 金属層用化学・機械研磨スラリーを提供すること。

【解決手段】 水性媒質中に均一に分散した、約4.0 m<sup>2</sup>/g～約43.0 m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積と、約1.0 μ未満の凝集体サイズ分布と、約0.4 μ未満の平均凝集体直径と、粒子間のファンデルワールス力に反発し、これを克服するために充分な力とを有する、高純度の金属酸化物微粒子を含み、コロイド的に安定である金属層用化学・機械研磨スラリー。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水性媒質中に均一に分散した、約40m<sup>2</sup>/g～約430m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積と、約1.0μ未満の凝集体サイズ分布と、約0.4μ未満の平均凝集体直径と、粒子間のファンデルワールス力に反発し、これを克服するために充分な力を有する、高純度の金属酸化物微粒子を含み、コロイド的に安定である金属層用化学・機械研磨スラリー。

【請求項 2】 粒子が約0.5重量%～約5.5重量%の範囲内で存在する請求項1記載のスラリー。

【請求項 3】 粒子がアルミナを含む請求項1記載のスラリー。

【請求項 4】 粒子が約70m<sup>2</sup>/g未満の表面積を有し、約7重量%未満の範囲内でスラリー中に存在する請求項3記載のスラリー。

【請求項 5】 粒子が約70m<sup>2</sup>/g～約170m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有し、約12重量%未満の範囲内でスラリー中に存在する請求項3記載のスラリー。

【請求項 6】 アルミナが沈降アルミナ又はヒュームドアルミナである請求項3～5のいずれか1項に記載のスラリー。

【請求項 7】 粒子がヒュームドシリカを含む請求項1記載のスラリー。

【請求項 8】 粒子が約40m<sup>2</sup>/g～約250m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有し、約0.5重量%～20重量%の範囲内でスラリー中に存在する請求項7記載のスラリー。

【請求項 9】 粒子が約±10ミリボルトより大きい最大電位を有する請求項1記載のスラリー。

【請求項 10】 さらに酸化性成分を含む請求項1記載のスラリー。

【請求項 11】 酸化性成分が酸化性金属塩である請求項10記載のスラリー。

【請求項 12】 酸化性成分が酸化性金属錯体である請求項10記載のスラリー。

【請求項 13】 酸化性成分が鉄塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、過酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩及びこれらの混合物から成る群から選択される請求項10記載のスラリー。

【請求項 14】 さらに界面活性剤を含む請求項1記載のスラリー。

【請求項 15】 界面活性剤が非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤及びこれらの混合物から成る群から選択される請求項14記載のスラリー。

【請求項 16】 界面活性剤がポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリオキシアルキレンエーテルと、これらの混合物及びコポリマーとから成る群

2

から選択される請求項14記載のスラリー。

【請求項 17】 基板の金属層を化学・機械研磨する方法において、

(a) 水性媒質中に均一に分散した、約40m<sup>2</sup>/g～約430m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積と、約1.0μ未満の凝集体サイズ分布と、約0.4μ未満の平均凝集体直径と、粒子間のファンデルワールス力に反発し、これを克服するために充分な力を有する、高純度の金属酸化物微粒子を含み、コロイド的に安定である金属層用化学・機械研磨スラリーを形成する工程と、

(b) 半導体基板上の金属層を前記スラリーによって化学・機械研磨する工程とを含む前記方法。

【請求項 18】 金属層がタンクスチタン、アルミニウム、銅、チタン及びこれらの合金から成る群から選択される請求項17記載の方法。

【請求項 19】 金属層がタンクスチタンである請求項19記載の方法。

【請求項 20】 タンクスチタン層がさらに、チタン、窒化チタン、チタンタンクスチタン及びこれらの混合物から成る群から選択される少なくとも1つの基層を含む請求項19記載の方法。

【請求項 21】 粒子が約0.5重量%～約5.5重量%の範囲内で存在する請求項17記載の方法。

【請求項 22】 粒子がアルミナを含む請求項17記載の方法。

【請求項 23】 粒子が約70m<sup>2</sup>/g未満の表面積を有し、約7重量%未満の範囲内でスラリー中に存在する請求項22記載の方法。

【請求項 24】 粒子が約70m<sup>2</sup>/g～約170m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有し、約12重量%未満の範囲内でスラリー中に存在する請求項22記載の方法。

【請求項 25】 アルミナが沈降アルミナ又はヒュームドアルミナである請求項22～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 26】 粒子がヒュームドシリカを含む請求項17記載の方法。

【請求項 27】 粒子が約40m<sup>2</sup>/g～約250m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有し、約0.5重量%～20重量%の範囲内でスラリー中に存在する請求項26記載の方法。

【請求項 28】 粒子が約±10ミリボルトより大きい最大電位を有する請求項17記載の方法。

【請求項 29】 さらに酸化性成分を含む請求項17記載の方法。

【請求項 30】 酸化性成分が酸化性金属塩である請求項29記載の方法。

【請求項 31】 酸化性成分が酸化性金属錯体である請求項30記載の方法。

【請求項 32】 酸化性成分が鉄塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第4級ア

50

ンモニウム塩、ホスホニウム塩、過酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩及びこれらの混合物から成る群から選択される請求項29記載の方法。

【請求項33】 さらに界面活性剤を含む請求項17記載の方法。

【請求項34】 界面活性剤が非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤及びこれらの混合物から成る群から選択される請求項33記載の方法。

【請求項35】 界面活性剤がポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリオキシアルキレンエーテルと、これらの混合物及びコポリマーとから成る群から選択される請求項33記載の方法。

【請求項36】 工程(b)中にタンクステン層の500KÅ～10,000KÅが除去される請求項17記載の方法。

【請求項37】 水性媒質中に均一に分散した、約40m<sup>2</sup>/g～約430m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積と、約1.0μ未満の凝集体サイズ分布と、約0.4μ未満の平均凝集体直径と、粒子と酸化性成分との間のファンデルワールス力に反発し、これを克服するために充分な力とを有する、高純度の金属酸化物微粒子を含み、コロイド的に安定である金属層用化学・機械研磨スラリー。

【請求項38】 粒子が約0.5重量%～約5.5重量%の範囲内で存在する請求項37記載のスラリー。

【請求項39】 粒子がアルミナを含む請求項37記載のスラリー。

【請求項40】 粒子が約70m<sup>2</sup>/g未満の表面積を有し、約7重量%未満の範囲内でスラリー中に存在する請求項39記載のスラリー。

【請求項41】 粒子が約70m<sup>2</sup>/g～約170m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有し、約12重量%未満の範囲内でスラリー中に存在する請求項39記載のスラリー。

【請求項42】 アルミナが沈降アルミナ又はヒュームドアルミナである請求項39～41のいずれか1項に記載のスラリー。

【請求項43】 粒子がヒュームドシリカを含む請求項37記載のスラリー。

【請求項44】 粒子が約40m<sup>2</sup>/g～約250m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有し、約0.5重量%～20重量%の範囲内でスラリー中に存在する請求項43記載のスラリー。

【請求項45】 粒子が約±10ミリボルトより大きい最大δ電位を有する請求項37記載のスラリー。

【請求項46】 酸化性成分が酸化性金属塩である請求項37記載のスラリー。

【請求項47】 酸化性成分が酸化性金属錯体である請求項37記載のスラリー。

【請求項48】 酸化性成分が鉄塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第4級ア

ンモニウム塩、ホスホニウム塩、過酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩及びこれらの混合物から成る群から選択される請求項37記載のスラリー。

【請求項49】 酸化性成分の分解を阻止し、スラリーのコロイド安定性を維持するために充分な量の添加剤をさらに含む請求項37記載のスラリー。

【請求項50】 添加剤が界面活性剤である請求項49記載のスラリー。

10 【請求項51】 界面活性剤が非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤及びこれらの混合物から成る群から選択される請求項49記載のスラリー。

【請求項52】 界面活性剤がポリアルキルシロキサン、ポリアリールシロキサン、ポリオキシアルキレンエーテルと、これらの混合物及びコポリマーとから成る群から選択される請求項50記載のスラリー。

【請求項53】 金属酸化物粒子がヒュームドシリカであり、酸化性成分が硝酸鉄である請求項37記載のスラリー。

20 【請求項54】 金属酸化物粒子が少なくとも50%のα相を含むヒュームドアルミナであり、酸化性成分が硝酸鉄である請求項37記載のスラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】  
【発明が属する技術分野】本発明は半導体素子のプレナリ化(planarization)のための化学・機械研磨スラリーに関し、特に詳しくは、金属層の研磨に用いるための化学・機械研磨スラリーに関する。

30 【0002】  
【従来の技術】半導体ウェーハは典型的に、例えばシリコン又はヒ化ガリウムウェーハのような基板を含み、基板上には複数の集積回路が形成されている。集積回路は基板内の領域と基板上の層とをパターン化することによって基板中に化学的及び物理的に集積される。層は導電性、絶縁性及び半導性のいずれかを有する、種々な物質から一般に形成される。高い歩留まり(yield)を有する素子のためには、平坦な半導体ウェーハによって開始することが非常に重要であり、その結果、半導体ウェーハの面又は部分を研磨することがしばしば必要である。素子製造のプロセス工程を均一ではないウェーハ表面で実施する場合には、多数の作動不能な素子を生ずる、種々な問題が起こりうる。例えば、近代的な半導体集積回路の製造では、既製構造体の上に導電性ライン又は同様な構造を形成することが必要である。しかし、先行技術の表面形成はしばしばウェーハの上面のトポグラフィー(topography, 微細構成)を、隆起、不均一な高さの領域、トラフ、溝(trench)及び他の同様な種類の表面不規則性を有する、非常に不規則なままに残す。その結果、フォトリトグラフィー(photolithography, 写真平版)中に充

40

分な焦点深さを確保し、製造プロセスの種々な段階中に不規則性と表面欠陥を除去するために、このような表面の全体的なプレーナ化が必要である。ウェーハ表面のプレーナリティ(planarity, 平坦状態の品質)を確保するために、幾つかの研磨方法が存在するが、歩留まり、性能及び信頼性を改良するための、素子製造の種々な段階中のウェーハ表面のプレーナ化に、化学・機械プレーナ化又は研磨を用いる方法が広範囲に用いられている。一般に、化学・機械研磨("CMP")は通常の研磨スラリーで飽和された研磨バッドと共に制御された下向き圧力下でウェーハを円運動させることを含む。化学・機械研磨についてのより詳細な説明に関しては、米国特許第4,671,851号、第4,910,155号及び第4,944,836号明細書を参照のこと。これらの明細書は言及することにより本明細書に組み入れられる。

【0003】CMP酸化物プロセスのために利用可能な、典型的な研磨スラリーは、酸性又は塩基性溶液中に例えばシリカ又はアルミナのような研磨粒子を含む。例えば、ジャービック(Jerbic)への米国特許第5,245,790号明細書は超音波エネルギーと、KOH溶液中のシリカに基づくスラリーとを用いる、半導体ウェーハの化学・機械研磨方法を開示する。ユー(Yu)等への米国特許第5,244,534号明細書は絶縁層中の導電性プラグ(conductive plug)の形成方法を開示する。この方法は、例えばタンクスチタンのような、物質のプラグを生じ、このプラグは通常の方法によって得られるよりも、絶縁層表面とより高度に同一平面(moreeven)である。第1 CMP工程においては、絶縁材を殆ど除去せずに、予測可能な速度でタンクスチタンを除去するために例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような研磨粒子と、例えばH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のようなエッティング剤と、KOH又はNH<sub>4</sub>OHのいずれかとのスラリーが用いられる。第2 CMP工程は例えば酸化アルミニウムのような研磨材と、過酸化水素の酸化性成分と、水とから成るスラリーを用いる。同様に、ユー等への米国特許第5,209,816号明細書はH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O及び固体研磨材を含むCMPスラリーを開示し、他方では、メデリン(Medellin)への米国特許第5,157,876号及び第5,137,544号明細書は水、コロイドシリカ及び次亜塩素酸ナトリウム含有漂白剤の混合物を含む、半導体ウェーハ研磨用の無応力CMP剤(stress free CMP agent)を開示する。コーテ(Cote)等への米国特許第4,956,313号はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子、脱イオン水、塩基及び酸化剤から成るスラリーを開示する。

【0004】CMPは酸化物表面を研磨するために数年間にわたって上首尾に用いられてきたので、半導体工業の最近の傾向は金属層の研磨にCMP方法とスラリーを用いることである。しかし、幾つかのスラリーと研磨方法とが、例えばタンクスチタン、アルミニウム及び銅のような、金属層、フィルム及びプラグに適用されてきたと

しても、素子製造のためのこれらの金属の化学・機械研磨は充分に理解されている又は開発されているとは言えない。その結果、金属層への通常のシリカ又はアルミナスラリーの使用は許容されない研磨性能を生じ、不良な品質の素子を生成している。したがって、好ましくない汚染物及び表面欠陥のない、均質な金属層を生成する、改良された化学・機械研磨方法と同方法のためのスラリーとが依然として切望されている。

## 【0005】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、安定な水性媒質中に均一に分散した、高純度の金属酸化物微粒子を含む、半導体素子の金属層を研磨するための化学・機械研磨スラリーに関する。この粒子は約40m<sup>2</sup>/g～約430m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積と、約1.0μ未満の凝集体サイズ分布と、約0.4μ未満の平均凝集体直径と、粒子間のファンデルワールス力に反発し、これを克服するために充分な力とを有する。好ましい実施態様では、金属酸化物粒子は約±10ミリボルトより大きい最大電位を有する。本発明の研磨スラリーによってタンクスチタン層を研磨する方法も開示する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、水性媒質中に均一に分散した、高純度の金属酸化物微粒子を含む、半導体素子の金属層を研磨するための化学・機械研磨スラリーに関する。本発明の粒子は、約40m<sup>2</sup>/g～約430m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積と、約1.0μ未満の凝集体サイズ分布と、約0.4μ未満の平均凝集体直径と、粒子間のファンデルワールス力に反発し、これを克服するために充分な力とを有することによって、先行技術の30 “研磨粒子”とは異なる。説明のために、図1は本発明のスラリー中のヒュームド(fumed)アルミナの金属酸化物粒子のTEM(透過電子顕微鏡写真)である。

【0007】一般にBETと呼ばれる、ブルナウエル(S.Brunauer)、エメット(P.H.Emmet)及びテーラー(I.Teller)、J. Am. Chemical Society, 60巻, 309頁(1938)の窒素吸着方法によって測定される、粒子の表面積は典型的に約40m<sup>2</sup>/g～約430m<sup>2</sup>/gの範囲である。粒子は必要な研磨度に依存して、スラリーの0.5%～55%を占める。

40 次に、金属酸化物粒子の研磨は、粒子組成、結晶化度及び結晶相(例えば、アルミナではγ又はα)の関数である。望ましい選択性と研磨速度を得るために、最適の表面積と負荷レベル/loading levelが、特定の研磨スラリーのために如何なる金属酸化物粒子が選択されたかと、結晶化度及び結晶相とに依存して変化することが判明している。1実施態様では、高度の選択性が望ましい場合に、約70m<sup>2</sup>/g～約170m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有するアルミナ粒子の12重量%未満の固体負荷量(solid loading)が好ましい。これより低い表面積、すなわち70m<sup>2</sup>/g未満では、アルミナ粒子に関して

7%未満の固体負荷量が好ましい。同様に、低い選択性が望ましい場合には、金属酸化物微粒子がヒュームドシリカであるときに、 $40 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積が約0.5～約20重量%の範囲内に存在すべきであることが発見されている。

【0008】本発明の金属酸化物粒子は高純度であり、研磨中の引っ掻き傷、へこみ痕跡(pit mark)、くぼみ(divot)及び他の表面欠陥を避けるために、約1.0  $\mu$ 未満の凝集体サイズ分布を有する。例示のために、図2と3は、それぞれヒュームドアルミナとシリカに関して、本発明の金属酸化物の凝集体サイズ分布を説明する。高純度とは、総不純物含量が典型的に1%未満、好ましくは0.01% (すなわち、100 ppm) 未満であることを意味する。不純物の源(source)は典型的に原料物質不純物と痕跡の(trace) 加工汚染物とを含む。粒子の凝集体サイズとは、融合した一次粒子の三次元分枝鎖の寸法(measurement)を意味する。“粒子”、“一次粒子”及び“凝集体粒子”なる用語は一般に互換的に指示されるが、このような指示は不正確であり、誤解を生じることに注意すべきである。例えば、“粒度”なる用語が典型的に意味することは、実際には、“凝集体粒子又は凝集体”の平均最大サイズであり、“一次粒子”的なサイズではない。それ故、凝集体と一次粒子とを注意深く認識して、区別することが当業者にとって重要である。

【0009】本発明の凝集体サイズ分布を測定する1方法は、透過電子顕微鏡検査(TEM)による方法であった。この方法では、金属酸化物粒子サンプルを液体媒質中に、塊(agglomerate)が凝集体に完全に変化するまで、分散させる。次に、分離した凝集体がTEMグリッド上に示されるまで、その濃度を調節する。次に、Kontron Instruments(マサチューセッツ州、エバーレット)によって製造された画像分析系を用いて、グリッド上の多重フィールドを映写して(image)の、1000個より多い凝集体が映写され、記録されるまで、ビデオテープに記録した。記録された画像を次に、さらに処理するための、すなわち収差を解消し、バックグラウンドを調節し、画像を正常化するためのフレームグラバー(frame-grabber)ボードを備えた画像分析コンピュータに供給する。二元(binary)フィールドでの個々の凝集体を幾つかの粒子パラメータ(すなわち、凝集体サイズ)に関して、例えば、ASTM D3849-89に述べられているような、周知の方法を用いて測定する。測定値は個々に、又は統計的分布若しくはヒストグラム分布として再現することができる。

【0010】本発明の研磨スラリーが通常のスラリーの効果的な代替手段であるためには、金属酸化物粒子の凝集体が安定な水性媒質中に均一に分散することが重要である。均一に分散するとは、凝集体が単離して、媒質中に充分に分配されることを意味する。安定などとは、凝集体が再塊状化して、沈降する(例えば、硬質の緻密な

沈降を形成する)ことがないことを典型的に意味する。好ましい実施態様では、凝集体は少なくとも3か月間安定であり続ける。スラリー安定性を得るために重要であることは、本発明の金属酸化物粒子が、1.0  $\mu$ 未満の凝集体サイズ分布を有することの他に、約0.4  $\mu$ 未満の平均(average or mean)凝集体直径を有し、本発明の粒子が粒子間のファンデルワールス引力に反発し、これを克服するために充分な力を有することであることがさらに判明している。平均凝集体直径は、TEM画像分析を用いた場合に、すなわち凝集体の横断面積に基づいた、平均等価球直径(average equivalent spherical diameter)を意味する。力とは、金属酸化物粒子の表面電位(surface potential)又は水和力が粒子間のファンデルワールス引力に反発し、これを克服するために充分でなければならないことを意味する。

【0011】好ましい実施態様では、金属酸化物粒子は0.3  $\mu$ 未満の平均凝集体サイズ分布を有し、±10ミリボルトより大きい最大 $\zeta$ 電位をも有する。 $\zeta$ 電位は電気二重層の範囲を超えた、剪断面と液体の大部分(bulk)との間の液体中で測定された電位差である。 $\zeta$ 電位は、図4に示すように、水性媒質のpHに依存する。一定の金属酸化物粒子の組成に関して、等電点は、その点で $\zeta$ 電位が零であるpHとして定義される。pHが等電点から増加又は減少するにつれて、表面電荷はそれぞれ、陰性又は陽性に増加する。pHが増加又は減少し続けるにつれて、表面電荷は漸近線(asymptote)に達する、この漸近線は最大 $\zeta$ 電位と呼ばれる。最大 $\zeta$ 電位と等電点とが金属酸化物組成の関数であり、最大 $\zeta$ 電位が水性媒質への塩の添加によって影響されることは注目すべきである。 $\zeta$ 電位のさらに完全な考察に関しては、ハンター(R.J.Hunter), Zeta Potential in Colloid Science (Academic Press, 1981)を参照のこと。

【0012】 $\zeta$ 電位は直接測定することができるが、例えば電気泳動、動電学的音波振幅(electrokinetic sonic amplitude)、及び超音波振動電位を含む分析方法のような、多くの周知方法によって測定することもできる。本発明では、上記 $\zeta$ 電位をMaterc MBS-8000機器(Materc Applied Sciences, Inc., マサチューセッツ州、ホブキントン)を用いて、動電学的音波振幅の測定によって評価した。

【0013】他の実施態様では、金属層をその対応酸化物に酸化するために、研磨スラリーに酸化性成分を加えることができる。例えば、本発明では、タングステンから酸化タングステンにのように、金属層をその対応酸化物に酸化するために酸化性成分を用いる。層を機械的に研磨して、層から酸化タングステンを除去する。広範囲な酸化性成分を用いることができるが、好ましい成分には、酸化性金属塩、酸化性金属錯体、例えば硝酸塩、硫酸塩、EDTA、クエン酸塩、ヘキサシアノ鉄(III)酸

カリウム等のような鉄塩、アルミニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、過酸化物、塩素酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、過硫酸塩及びこれらの混合物がある。典型的に、酸化性成分は、スラリーの機械・化学研磨成分にバランスを保たせながら、金属層を確実に迅速に酸化するために充分な量でスラリー中に存在する。さらに、酸化性成分の濃度と研磨スラリーのコロイド安定性との間に重要な関係が存在することが判明している。酸化性成分は、このようなものとして、典型的に約0.5～約1.5重量%、好ましくは1～7重量%の範囲内でスラリー中に存在する。

【0014】酸化性成分を含む研磨スラリーを酸化性成分の沈降、フロキュレーション(flocculation)及び分解に対してさらに安定化するために、例えば、界面活性剤、ポリマー安定剤又は他の界面活性分散剤のような、種々な添加剤を用いることができる。本発明に用いるために適切な界面活性剤の多くの例が、例えばキルクー・オトマー(Kirk-Othmer), Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版, 22巻 (John Wiley & Sons, 1983); シスレットとウッド(Sislet & Wood), Encyclopedia of Surface Active Agents (Chemical Publishing Co., Inc., 1964) 並びに、例えばマクカッチエオン(McCutcheon)のEmulsifiers & Detergents, North American and International Edition (McCutcheon Division, The MC Publishing Co. 1991); アッシュ(Ash), The Condensed Encyclopedia of Surfactants, (Chemical Publishing Co., Inc. 1989); アッシュ, What Every Chemical Technologist Wants to Know About... Emulsifiers and Wetting Agents, 1巻 (Chemical Publishing Co., Inc. 1988); タドロス(Tadros), Surfactants (Academic Press, 1984); ナッパー(Napper), Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion (Academic Press, 1983); 及びローゼン(Rosen), Surfactants & Interfacial Phenomena, 第2版 (John Wiley & Sons, 1989) を含めた、入手可能な製造に関する文献に開示されており、これらの全ては本明細書に援用される。1実施態様では、ポリジメチルシロキサンとポリオキシアルキレンエーテルとのコポリマーから成る

10  
界面活性剤が適切であると判明した。

【0015】一般に、本発明における添加剤(例えば、界面活性剤)の使用量はスラリーの有効な立体的安定性(steric stabilization)を得るために充分であるべきであり、典型的に、選択された特定の界面活性剤と金属酸化物粒子の表面の性質とに依存して、変化する。例えば、選択された界面活性剤の充分でない量を用いる場合には、この界面活性剤は安定化に対して殆ど又は全く効果を有さない。他方では、あまりに多量の界面活性剤は

10  
スラリー中に好ましくない泡立ち及び/又はフロキュレーションを生じる恐れがある。その結果、界面活性剤のような添加剤は一般に、約0.001～1.0重量%の範囲内で存在すべきである。さらに、添加剤はスラリーに直接加えるか、又は金属酸化物粒子の表面上に周知の方法を用いて塗布することができる。いずれの場合にも、添加剤の量は研磨スラリー中に望ましい濃度が得られるように調節される。

【0016】本発明の金属酸化物粒子は典型的に、沈降アルミナ、ヒュームドシリカ又はヒュームドアルミナで

20  
あり、好ましくはヒュームドシリカ又はヒュームドアルミナである。ヒュームドシリカとヒュームドアルミナとの製造は、水素又は酸素の火炎中で例えば四塩化ケイ素又は塩化アルミニウムのような、適当なフィードストック蒸気を加水分解することを含む、充分に知られた方法である。ほぼ球形の溶融粒子がこの燃焼プロセス中に形成され、溶融粒子の直径はプロセスバラメータによって変化する。典型的に一次粒子と呼ばれる、ヒュームドシリカ又はヒュームドアルミナの溶融球は、それらの接触点において衝突することによって、相互に融合して、三

30  
次元分枝鎖様の凝集体を形成する。凝集体を破壊するために必要な力は相当な力であり、しばしば不可逆的と考えられる。冷却及び回収中に、凝集体はさらに衝突して、幾らかの機械的もつれを生じて、塊を形成することがある。塊はファンデルワールス力によってゆるく結合していると考えられ、元に戻ることができる、すなわち、適切な媒質中に適当に分散させることによって、再び非塊状化する(de-agglomerate)ことができる。

【0017】沈降金属酸化物粒子は通常の方法を用いて製造することができ、典型的には、高い塩濃度、酸又は他の凝固剤(coagulant)の影響下で、水性媒質から所望の粒子を凝固させることによって形成される。粒子を濾過し、洗浄し、乾燥させて、他の反応生成物の残渣から当業者に周知の通常の方法によって分離させる。

【0018】金属酸化物は、ひと度製造されたならば、脱イオン水に迅速に加えて、コロイド分散液を形成する。この分散液を通常の条件を用いて高剪断混合にさらすことによってスラリーが完成する。コロイド安定性を最大にするために、スラリーのpHを等電点から離れるように調節する。本発明の研磨スラリーを1パッケージ系(安定な水性媒質中に金属酸化物粒子と、必要な場合

の酸化性成分とを含む)として、又は2パッケージ系(第1パッケージは安定な水性媒質中の金属酸化物粒子から成り、第2パッケージは酸化性成分から成る)として、ウェーハの目的金属層上に用いるために適當な、任意の標準研磨装置によって用いることができる。酸化性成分がある種の金属酸化物粒子の存在下で時間が経つにつれて分解又は加水分解する場合には、2パッケージ系を用いる。2パッケージ系では、研磨の直前に酸化性成分をスラリーに加えることができる。

【0019】本発明の研磨スラリーは、表面欠陥及び欠損(defect)を最小にしながら、所望の研磨速度で金属層を効果的に研磨することに有用であることが判明している。以下では、本発明の研磨スラリーを実施例によつて、非限定的に説明する。

## \*【0020】

## 【実施例】

## 実施例1

2種類の研磨スラリーを製造した。第1スラリーは3重量%のヒュームドアルミナと、5重量%の硝酸第二鉄と、残部の脱イオン水とから成るものであった。第2スラリーは3重量%のヒュームドシリカと、5重量%の硝酸第二鉄と、残部の脱イオン水とから成るものであった。両スラリーの他の性質を表Iに要約する。両スラリーを用いて、約7500Åの厚さを有するタンゲステン層を化学・機械研磨した。研磨条件と性能結果とを表IIに示す。

## 【0021】

## \*【表I】

表I

スラリー基	表面 (m <sup>2</sup> /g)	粒度 (nm)	最大粒度 (mV)	相
ヒュームドアルミナ	55	16	>+30	80%7
ヒュームドシリカ	90	109	>+12	非品質

## 【0022】

## ※※【表2】

表II

スラリー基	圧 (psi)	流量 (ml/分)	速度 (rpm)	スピンドル速度 (rpm)	粒度 (Å/分)	選択性*	品**
ヒュームドアルミナ	5	100	50	50	3000	110:1	高
ヒュームドシリカ	5	100	50	50	2000	10:1	高

(\*選択性; \*\*高=欠陥10未満/ウェーハ)

【0023】表IIから知ることができ、図5でさらに説明されるように、本発明の両研磨スラリーは許容される研磨速度と高品質のウェーハ表面とを得るために効果的であった。さらに、金属酸化物粒子の組成とその相(phase)とはタンゲステン層の研磨速度と、選択性(すなわち、タンゲステンと熱酸化物(thermal oxide)との研磨速度比)とに影響を与えることを見ることができる。この結果、タンゲステン層の研磨のための特定の金属酸化物の選択は所望の選択性と研磨速度とに依存する。

## 【0024】実施例2

比較のために、8重量%の市販アルミナと、5重量%の硝酸第二鉄と、残部の脱イオン水とから成る通常のスラリーを製造した。このスラリーを用いて、約7500Åの厚さを有するタンゲステン層を化学・機械研磨した。実施例1で用いた条件と同様な研磨条件下で、市販アルミナのスラリーは750Å/分を除去し、不充分な品質

のウェーハを生成した。市販アルミナのスラリーによって得られた研磨速度は大抵の研磨用途のために許容されなかった。

## 【0025】実施例3

粒子の形状と固体含量とがヒュームドアルミナスラリーの研磨性能に及ぼす影響を調べるために、5種類の研磨スラリーを製造した。8重量%のヒュームドアルミナと、5重量%の硝酸第二鉄と、残部の脱イオン水とから成る、第1、第2及び第3のスラリーは攻撃的な(aggressive)研磨条件(すなわち、高圧、高い研磨盤速度(table speed)、高い固体負荷量(solid loading))下での粒子形状と結晶化度との影響を試験するために製造した。3重量%のヒュームドアルミナと、5重量%の硝酸第二鉄と、残部の脱イオン水とから成る、第4及び第5のスラリーは攻撃的でない(less aggressive)研磨条件(すなわち、低圧、低い研磨盤速度、及び低い固体負荷

量) 下での粒子形状と結晶化度との影響を試験するため  
に製造した。スラリーの他の性質を表IIIに要約する。  
5スラリーを用いて、約7500Åの厚さを有するタン  
グステン層を化学・機械研磨した。研磨条件と性能結果\*

表III

スラリー	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	凝聚体直徑 (nm)	最大粒度 (mV)	相
1	55	16	~+20-35	10%
2	15	18	>+30	10%
3	100	17	>+20	20%
4	55	16	>+30	80%
5	100	17	>+20	20%

【0027】

※※【表4】

表IV

スラリー	圧 (psi)	流量 (ml/分)	速度 (rpm)	スピンドル速度 (rpm)	粒度 (A/分)	感性*	品質**
1	9	200	100	25	4850	50:1	低
2	9	200	100	25	3900	110:1	低
3	9	200	100	25	3700	NA	高
4	6	200	50	50	3100	NA	高
5	6	200	50	50	800	NA	高

(\* 感性; \*\* 高=欠點10未満/ウェーハ; 低=欠點100より多い/ウェーハ)

【0028】表IVに示され、図6 でさらに説明されるように、スラリー1~3の攻撃的な研磨条件下では、ヒュームドアルミナ粒子の相と形状(すなわち、表面積)とは、選択性(すなわち、タンクステンと熱酸化物との研磨速度比)と表面品質とに有意な影響を与えることが判明した。スラリー4と5の攻撃的でない研磨条件下では、相と形状とは、研磨速度と表面品質とに有意な影響を有する。例えば、スラリー3(8%負荷量)、4(3%負荷量)及び5(3%負荷量)によって研磨することによって、高品質ウェーハが製造された。しかし、適当な研磨速度を得るためにも、高表面積アルミナに関しては、高い固体負荷量レベルが必要であった。他方では、スラリー1(8%負荷量)とスラリー2(8%負荷量)とは、非常に高い研磨速度を得るにも拘わらず、低

い表面品質のウェーハを生成した。完全に理解された訳ではないが、本明細書で実証されたように、スラリーの組成と、金属酸化物微粒子の形状(すなわち、表面積、凝聚体サイズと直径、結晶化度、結晶相)との間の相互関係が効果的な研磨スラリーを得るために決定的であることを認識することが重要である。

## 【0029】実施例4

8重量%のヒュームドシリカと、5重量%の硝酸第二鉄と、残部の脱イオン水とから成る研磨スラリーを製造した。このスラリーの他の性質を表Vに要約する。このスラリーを用いて、約7500Åの厚さを有するアルミニウム層を化学・機械研磨した。研磨条件と性能結果とを表VIに示す。

【0030】

【表5】

表V

粒子量	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	表面粗さ (nm)	最大電位 (mV)	性質
ヒュームドシリカ	11	109	+12	非晶質

【0031】

\* \* 【表6】

表VI

スラリー	圧力 (psi)	流量 (ml/分)	速度 (rpm)	スピンドル速度 (rpm)	研磨 (A/分)	選択性*	品質**
ヒュームドシリカ	9	200	50	25	2932	80:1	高

(\* 選択性; \*\* 高=欠陥10種/ウェーハ)

【0032】表VIに示し、さらに図7で説明するように、本発明の研磨スラリーはアルミニウム層の許容される研磨速度と、高い表面品質を有するウェーハを得るために効果的である。

【0033】コロイド安定性に対する凝集体サイズ分布と最大電位との影響を説明するために、2スラリーを製造した。第1スラリーは8重量%の、本発明で述べるようなヒュームドアルミニウムと、5重量%の硝酸第二鉄。※

表VII

スラリー	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	表面粗さ (nm)	最大電位 (mV)
1	55	94.3	+32
2	NA	450	+10

【0035】図8は、24時間にわたって沈殿した、各スラリーの金属酸化物粒子量を示す。粒子をByk Gardner Inc.によって製造されたDynometer機器を用いて測定した。認められるように、本発明のスラリー1では沈殿が検出されなかった。他方では、市販アルミニウムのスラリー2は24時間にわたって沈殿の連続的な増加を示した。この期間の終了時に、アルミニウムの大部分が沈殿して、緻密な硬質のケーキを形成した。このときに、ケーキを再分散させて、スラリーを安定化させる追加工程なしに用いた場合に、スラリー2は低い研磨速度を示し、ウェーハ表面に顕著な引っ掻きを生じて、不良な品質のウェーハを生成した。

【0036】本明細書に述べたように、本発明の研磨スラリーは不均一なトボグラフィーと、物質の層と、引っ掻き傷、ざらつき又は例えばごみ若しくはダストのような汚染物粒子を含めた表面欠陥とを除去するための化学

※と、残部の脱イオン水とから成るものであった。第2スラリーはUltratlox M100の名称で商業的に入手可能な沈降アルミニウム固体 8重量%から成るものであった。これらのスラリーの他の性質は表VIIに記載する。

【0034】

【表7】

・機械的プレーナ化のために特に有用であることが判明した。この結果、このスラリーを用いる半導体プロセスは表面品質、素子信頼性及び歩留まりを、通常のエッチングバック(etch back)方法に比べて、改良する。金属酸化物微粒子はアルミニウムとシリカとを指定したが、本明細書の開示が他の金属酸化物微粒子、例えば、ゲルマニア、セリニア、チタニア等に適用可能であることは理解される。さらに、金属酸化物粒子を用いて、例えば銅及びチタンのような、他の金属並びに例えばチタン、窒化チタン及びチタンタングステンのような基層(underlayer)を研磨することができる。

【0037】本発明が本明細書に示し、説明した特定の実施態様に限定されず、種々な変更及び改良が本発明の範囲及び要旨から逸脱せずになされうることが、さらに理解されよう。

50 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のヒュームドアルミナの金属酸化物の粒子構造を倍率50,000倍で示す透過電子顕微鏡写真。

【図2】本発明の研磨スラリーに用いるためのヒュームドアルミナの金属酸化物粒子の凝集体サイズ分布のグラフ。

【図3】本発明の研磨スラリーに用いるためのヒュームドシリカの金属酸化物粒子の凝集体サイズ分布のグラフ。

【図4】X軸のpH対Y軸の $\zeta$ 電位(ミリボルト)の理論的プロットのグラフ。

【図5】本発明の研磨スラリーを用いた場合の一連のウェーハに関するタンクステン研磨速度と熱酸化物選択性とに対する粒子組成の影響を示すグラフ。X軸はウェ\*

\*一ハ番号を示し、Y軸はタンクステン研磨速度(Å/分)を示す。

【図6】本発明の研磨スラリーを用いた場合の一連のウェーハに関するタンクステン研磨速度に対する粒子形状、相及び固体含量の影響を示すグラフ。X軸はウェーハ番号を示し、Y軸はタンクステン研磨速度(Å/分)を示す。

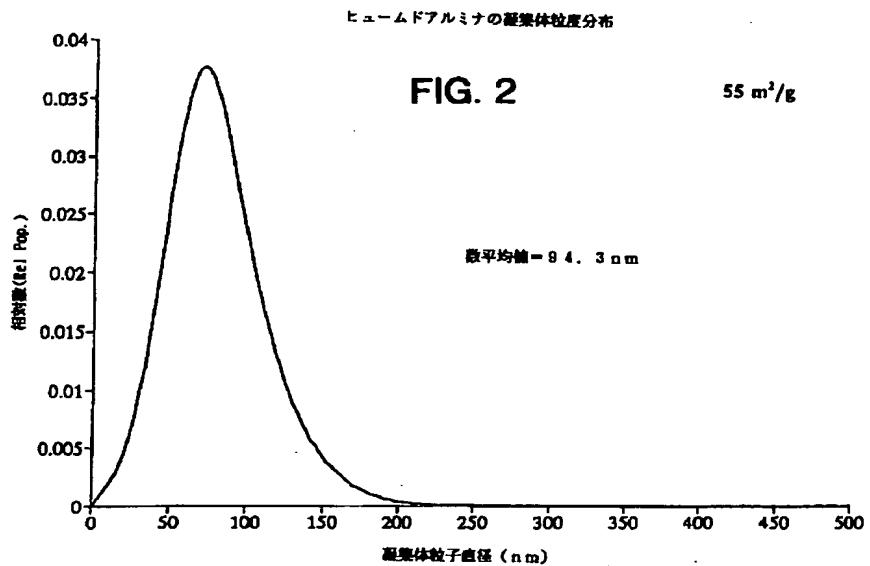
【図7】本発明の研磨スラリーを用いた場合の一連のウェーハに関するアルミナの研磨速度と熱酸化物選択性とを示すグラフ。

【図8】時間の関数として沈降量をプロットすることによって、凝集体サイズ分布と $\zeta$ 電位とがコロイド安定性に及ぼす影響を説明するグラフ。

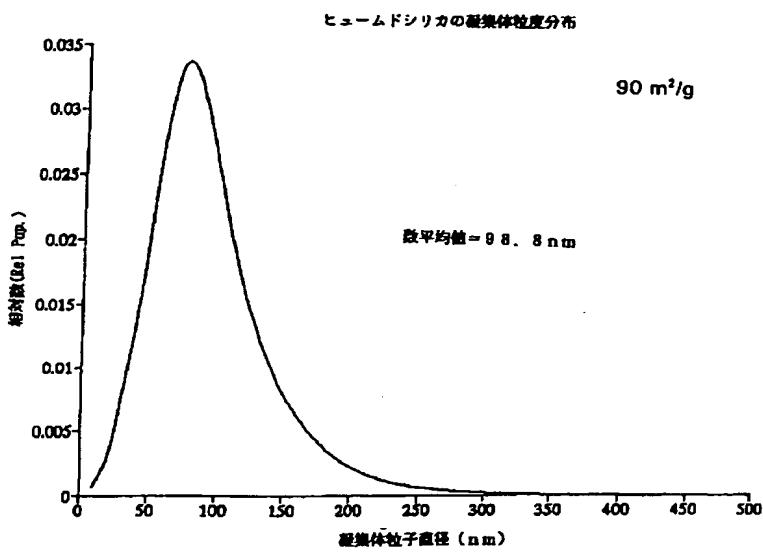
【図1】



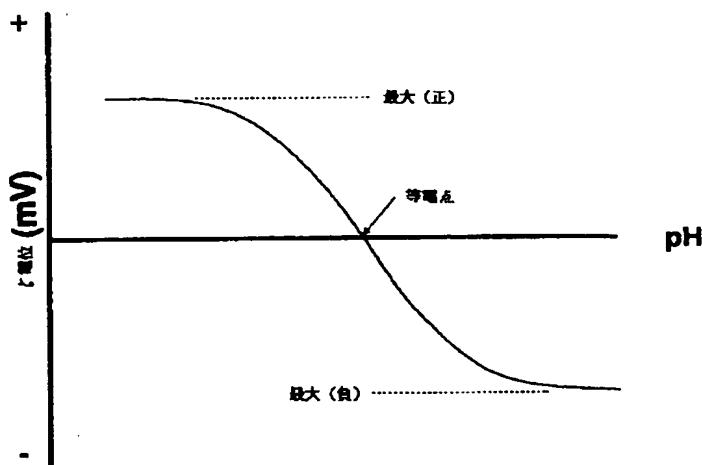
【図2】



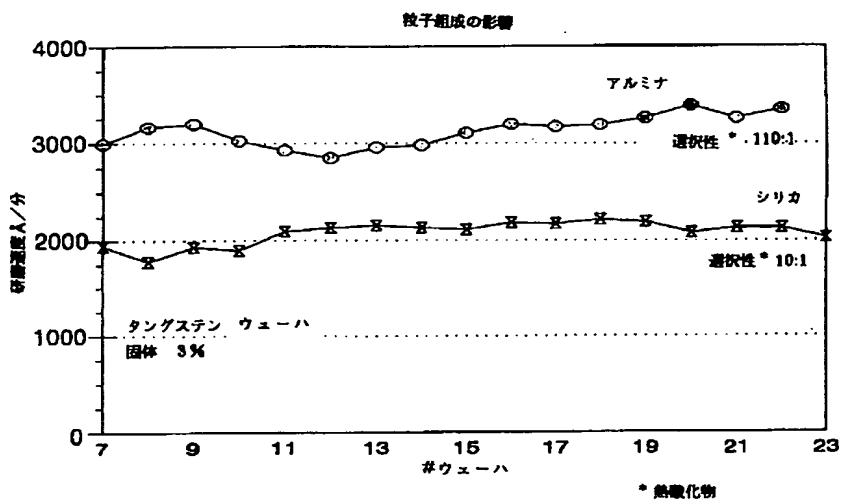
【図3】



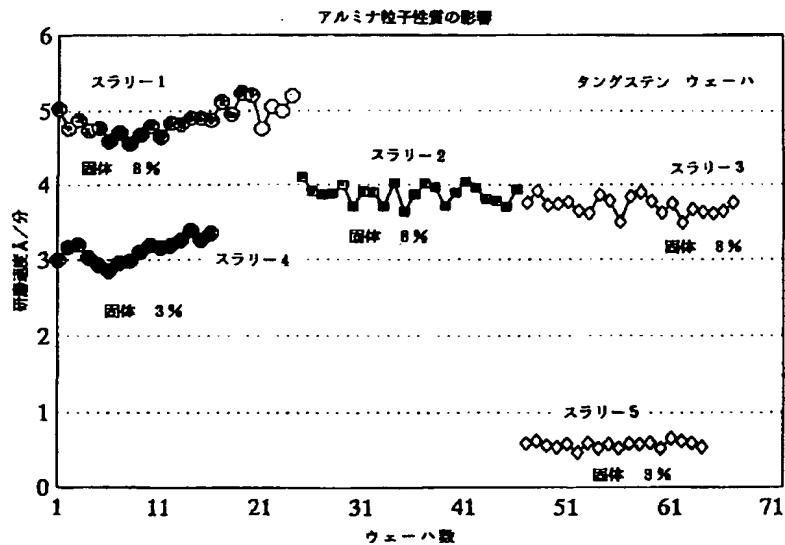
【図4】



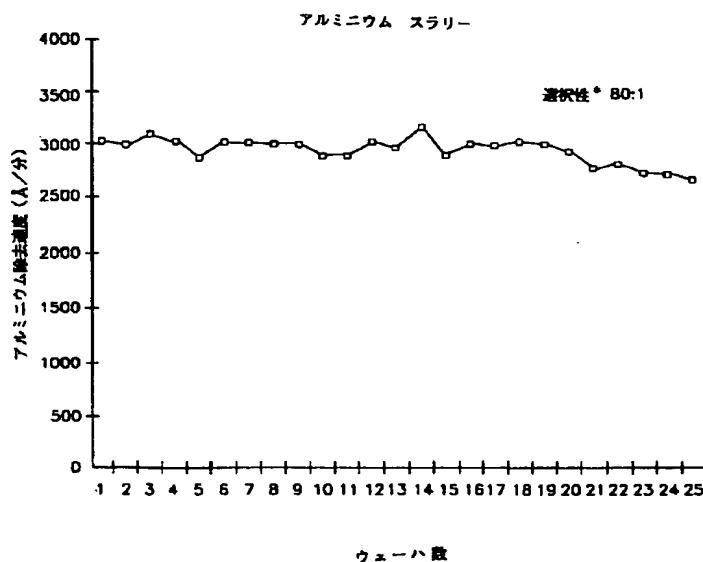
【図5】



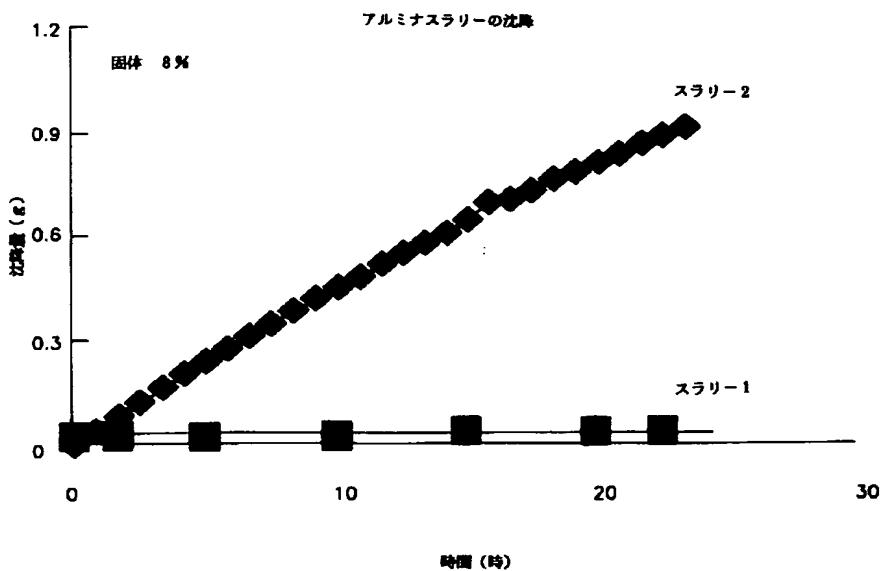
【図6】



【図7】



【図8】



## フロントページの続き

(72)発明者 チェングー フング フング  
アメリカ合衆国イリノイ州シャンペイン,  
ウッドヘブン ドライブ 2802

(72)発明者 マイクル エイ. ルカレリ  
アメリカ合衆国イリノイ州マットウーン,  
マックギニス ブレース 7

(72)発明者 マシュー ネビル  
アメリカ合衆国イリノイ州シャンペイン,  
ファイアーソーン レーン 2314

(72)発明者 デボラ リン シャーバー  
アメリカ合衆国カリフォルニア州オレンジ  
ペイル, ハイウッド ウエイ 8120